



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 483.389	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 14-9-79	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO P 28 37 3/1.3		52 FECHA 26-8-78	53 PAIS Rep. Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	54 CLASIFICACION INTERNACIONAL C02C 119/042	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MONOSOCIAMATOS O POLIISO CIAMATOS ORGANICOS"			
71 SOLICITANTE (ES) AKZO NV			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE IJssellaan 82, Arnhem, Holanda.			
72 INVENTOR (ES) Dr. Peter Mentschel, Dr. Hans Zengel y Dr. Manfred Bergfeld.			
73 TITULAR (ES)			
74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 72.405)			

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de monoisocianatos y poliisocianatos orgánicos por descomposición térmica de ureas trisustituídas. Este método del desdoblamiento de urea, que se cuenta entre las síntesis de isocianatos sin fosgeno más importantes, es conocido ya en su principio : Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 3ª edición (1957), Editorial Urban & Schwarzenberg, München, tomo IX, páginas 4/5; Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2ª edición, (1967), John Wiley and Sons, Inc., volumen 12, página 54, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4ª edición, (1952), Editorial Georg Thieme Stuttgart, página 126. La reacción se realiza usualmente en la fase vapor. En este caso, la urea trisustituída, eventualmente en presencia de cloruro de hidrógeno, pentóxido de fósforo o fosgeno, se desdobla térmicamente a temperaturas de 135 a 500°C. El isocianato se separa por destilación, mientras que la amina secundaria formada como producto secundario, queda en el residuo. Esta descomposición en fase vapor de las ureas trisustituídas, es desventajosa, porque, como consecuencia de las temperaturas comparativamente altas, se forman numerosos productos de descomposición así como productos de polimerización.

Es sabido también realizar en un disolvente la descomposición térmica de las ureas trisustituídas. Según el método de la memoria de patente francesa 14 73 821, las ureas trisustituídas, eventualmente en presencia de determinados catalizadores, tales como aminas terciarias o ácido acético, son descompuestas a temperaturas inferiores a 200°C en un disolvente, el cual debe tener una constante

dieléctrica (a 20°C) inferior a 40, preferentemente inferior a 10. Este procedimiento es desventajoso, toda vez que está ligado con bajos rendimientos y largos tiempos de reacción, de hasta 35 horas.

5 En la DE-03 22 25 365 se describe un procedimiento, en el cual la descomposición térmica de las ureas tri-substituídas se realiza a temperaturas comprendidas entre 100 y 200°C en un disolvente orgánico inerte, en presencia de cloruro de hidrógeno gaseoso en exceso. Es desventajoso en este procedimiento el hecho de que deben conducirse a través de la solución de reacción grandes cantidades de cloruro de hidrógeno gaseoso y de gas inerte. Aparte de esto, el procedimiento no es adecuado para la preparación de isocianatos sensibles a los ácidos, porque éstos bajo la influencia del cloruro de hidrógeno en exceso, se polimerizan fácilmente y, por consiguiente, reducen apreciablemente el rendimiento.

10 Además, por la memoria de patente de los Estados Unidos 39 36 484 es conocido un procedimiento, según el cual la descomposición térmica se realiza en ausencia de un catalizador. Sin embargo, en este caso son necesarias temperaturas de reacción comparativamente altas, de 230 a 350°C. La reacción tiene lugar, igualmente, en un disolvente inerte y utilizando un agente de expansión. Este procedimiento es desventajoso también, debido a las altas temperaturas de reacción y al gasto económico y de aparatos que está aparejado con éstas.

25 Por consiguiente, existía la misión de poner a disposición un método claramente mejorado para la preparación de monoisocianatos y poliisocianatos orgánicos.

30

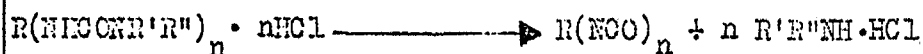
29089

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de monococianatos y policocianatos orgánicos, de la fórmula general $R(HCO)_n$, en la cual R significa un radical alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, eventualmente substituido, y n significa un número entero de 1 a 3, mediante descomposición térmica de una urea trisubstituida de la fórmula general $R(NHCOHR'R'')_n$, en la que R' y R'' significan radicales hidrocarbonados alifáticos, de 1 a 4 átomos de carbono, iguales o diferentes, y eventualmente substituidos, el cual está caracterizado porque se parte de un aducto con cloruro de hidrógeno de la urea trisubstituida, el cual contiene por lo menos la cantidad estequiométrica y, como máximo, 10% en moles, de cloruro de hidrógeno en exceso, y porque la descomposición térmica se realiza en masa fundida o en presencia de un disolvente orgánico inerte, en un sistema cerrado, a temperaturas de 80 a 180°C.

Las ureas trisubstituidas son compuestos fácilmente asequibles. Pueden sintetizarse a partir de una amina primaria y de un cloruro de ácido carbámico disubstituido, o a partir de una amina secundaria y un cloruro de ácido carbámico monosubstituido. Los aductos con cloruro de hidrógeno son los clorhidratos de las ureas trisubstituidas. Estos aductos no poseen imprescindiblemente una composición estequiométrica exacta, pudiendo también fijar a cloruro de hidrógeno en exceso. Para el procedimiento de acuerdo con la invención solamente entran en consideración los aductos que contienen por lo menos un equivalente de cloruro de hidrógeno por cada grupo de urea y, como máximo, 10% en moles de cloruro de hidrógeno en exceso - igualmente refe-

rido a un grupo de urea -. Preferentemente, se emplean los clorhidratos de composición estequiométrica. Los aductos se preparan de manera sencilla, por reacción de las ureas trisustituidas con las cantidades correspondientes de cloruro de hidrógeno, por ejemplo, introduciendo cloruro de hidrógeno seco en la solución o en la suspensión, o poniendo en contacto, de una manera adecuada, urea en forma de polvo y seca con el cloruro de hidrógeno.

El procedimiento de acuerdo con la invención se basa en la siguiente reacción:



Monoisocianatos y poliisocianatos adecuados, que pueden prepararse de acuerdo con el procedimiento de la invención, son monoisocianatos y poliisocianatos primarios, secundarios o terciarios, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, alchilaromáticos, aromáticos y heterocíclicos, que pueden estar substituídos eventualmente con átomos de halógeno, grupos nitro, radicales alcohilo, radicales alcoxi y/o radicales heterocíclicos. Ejemplos de ellos son:

Isocianatos alifáticos primarios

1-butyl-isocianato, 1-docil-isocianato, 1-isocianato-octadecano-9, hexameten-diiisocianato, 1,4-tetrameten-diiisocianato.

Isocianatos alifáticos secundarios

1-metil-propano-isocianato, 1-etilpentano-isocianato, 1-metilbutano-isocianato isoctadecano-isocianato hexano-2,5-

-diisocianato, heptano-2,6-diisocianato.

Isocianatos alifáticos terciarios

5 1,1-dimetiletano-isocianato 1,1-dietilpropano-isocianato,
2,5-dimetilhexano-2,5-diisocianato, 5-metilnonano-2,5,8-
-triisocianato.

Isocianatos cicloalifáticos

10 Ciclohexano-isocianato, 1,3-ciclobutano-diisocianato los
ciclohexano-1,4-diisocianatos estereoisómeros, ciclohexano-
-1,3,5-triisocianato.

Isocianatos aromáticos

15 fenil-isocianato, 3-clorofenil-isocianato, 4-clorofenil-
-isocianato, 2,4-diclorofenil-isocianato 4-nitrofenil-iso-
cianato, 1-naftil-isocianato, para-fenilen diisocianato,
1,5-naftilen-diisocianato, 2,6-diisopropilfenil-isocianato,
2,6-naftilen-diisocianato, benceno-1,3,5-triisocianato,
4,4'-difeniléter-diisocianato.

20

Isocianatos aralifáticos

25 Bencil-isocianato, metilen-di-para-fenilen-diisocianato,
etilen-di-para-fenilen-diisocianato, 1-fenilpropan-isocia-
nato propano, propilen-di-para-fenilen-diisocianato, 1,2-
-naftilpropan-isocianato.

Isocianatos alcohol-aromáticos

3-toluil-isocianato, 2,4-toluilen-diisocianato, meta-xili-
len-diisocianato.

30

Isocianatos heterocíclicos

Piridin-2,6-diisocianato, acridin-3,6-diisocianato.

5 Otra característica esencial al método del procedimiento de acuerdo con la invención es que la reacción se efectúa en un sistema cerrado. De esta manera, a las temperaturas de reacción indicadas, se consigue, en el espacio de un corto tiempo, un desdoblamiento prácticamente cuantitativo del aducto con cloruro de hidrógeno en isocianato y clorhidrato de amina. Tampoco en el caso de isocianatos sensibles a los ácidos aparece en este caso ninguna pérdida de rendimiento por polimerización. Además, tampoco se llega a la formación de cloruros de carbamilo a partir de isocianatos y cloruro de hidrógeno en exceso, y por consiguiente desaparece la necesidad de retrodesdoblar estos cloruros de carbamilo mediante arrastre hasta agotamiento con un gas inerte.

10 La temperatura de reacción es de 80 a 180°C, preferentemente de 100 a 160°C. Depende de los radicales R, R' y R'' de la pertinente urea trisustituída.

20 Una ventaja más del procedimiento de acuerdo con la invención, son los tiempos de reacción comparativamente breves. Preferentemente, éstos son sólo de 2 a 30 minutos, necesitándose, especialmente en el caso de la realización continua del procedimiento solo unos pocos minutos, por ejemplo 2 a 5 minutos.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención puede ser realizado en masa fundida. En tal caso, el aducto con cloruro de hidrógeno de la urea trisustituída se calienta hasta la temperatura de reacción en un sistema cerrado, por ejemplo de modo discontinuo, en un autoclave.

30

Según una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la reacción se efectúa en un disolvente orgánico inerte. Son disolventes adecuados, por ejemplo: cloruro de metileno, 1,1-dicloroetileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, tetracloroetileno, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, benceno, tolueno, etilbenceno, clorobenceno, xileno, diclorobenceno, dietiléter, tetrahidrofurano, dioxano, éster metílico de ácido acético, éster butílico de ácido acético y éster metílico de ácido propiónico. Se prefieren los disolventes tolueno, xileno, clorobenceno, cloroformo, tetracloroetileno, tetracloruro de carbono, ciclohexano y dioxano.

La elección de un disolvente adecuado se efectúa desde los siguientes puntos de vista. Preferentemente, se emplea un disolvente, cuyo punto de ebullición se encuentre por encima del punto de descomposición de la urea trisubstituida. Esto hace posible realizar la reacción bajo presión normal o bajo una pequeña sobrepresión. Sin embargo, también es igualmente posible emplear disolventes con un punto de ebullición más bajo y realizar la reacción bajo presión. Además de ello, el disolvente se elige siguiendo el criterio de si el clorhidrato de amina secundaria, que resulta como producto secundario, es soluble o insoluble en frío en el disolvente. Si es insoluble, esto tiene la ventaja, en el caso del modo de proceder discontinuo, que aquél puede separarse desde la solución de isocianato, de manera sencilla, mediante filtración, centrifugación, etc. En el caso del modo de proceder continuo, es más ventajoso emplear un disolvente que disuelve por completo al

clorhidrato de amina secundaria, puesto que, en estas condiciones, puede trabajarse en fase homogénea. Se entiende por sí mismo, que los disolventes deben comportarse de modo inerte frente al cloruro de hidrógeno y los isocianatos a preparar, en las condiciones de reacción indicadas.

Un disolvente especialmente preferido es el cloroformo, dado que es capaz de disolver una gran cantidad de clorhidrato de amina, por ejemplo, de clorhidrato de dietilamina. Por esta razón, se le prefiere, especialmente en el caso de que el procedimiento se realice de manera continua.

En el caso de la realización del procedimiento de acuerdo con la invención en un disolvente, se procede, convenientemente, preparando el aducto con cloruro de hidrógeno se prepara ya en el disolvente a emplear, disolviendo o suspendiendo en el disolvente la urea trisubstituida e introduciendo la cantidad deseada de cloruro de hidrógeno. El cloruro de hidrógeno deberá haber sido secado previamente. Evidentemente, también es posible disolver o suspender en el disolvente el aducto con cloruro de hidrógeno sólido, preparado previamente de otro modo. Seguidamente, la solución o suspensión del aducto con cloruro de hidrógeno es desdoblada térmicamente en las condiciones de temperatura indicadas. Si el aducto de urea trisubstituida era insoluble en el disolvente, la disolución del mismo se desarrolla en el curso de la reacción. En el caso de este modo de realización continua del procedimiento se necesitan, para que la reacción de desdoblamiento transcurre por completo, tiempos de reacción de sólo unos pocos minutos. Preferentemente, la reacción se realiza en un tu

bo de circulación. En este caso sólo tiene lugar un retro
mezclado mínimo, de tal manera que se excluye ampliamente
la formación de productos de reacción secundarios y subse-
guientes.

5 En el caso del procedimiento de acuerdo con la
invención, se forma un clorhidrato de amina secundaria, co-
mo producto secundario. Si está garantizada la insolubili-
dad en frío de este clorhidrato en el disolvente elegido,
éste puede ser separado mediante centrifugación o filtra-
10 ción. Si, por el contrario, es soluble, debe ser separado
desde la mezcla de reacción por extracción. Se puso de ma-
nifiesto, de modo sorprendente, que el agua es adecuada
como agente de extracción. Para la extracción con agua,
carece evidentemente de importancia el hecho de que el
15 clorhidrato de amina secundaria se presente en la mezcla
de reacción en estado disuelto o no disuelto. Por el con-
trario, es ventajoso realizar la extracción con agua, sólo
cuando la reacción de desdoblamiento hubo sido realizada
hasta la conversión completa. La presencia de materiales
20 de partida o de compuestos intermedios en la mezcla de
reacción, puede conducir en el caso de la extracción con
agua, a la aparición de una fase sólida voluminosa, que
perjudica la separación de fases.

25 Después de separar el clorhidrato de amina se-
cundaria desde la mezcla de reacción, el disolvente orgá-
nico se separa por evaporación y el isocianato se separa
del residuo por destilación.

30 La mezcla de reacción puede ser tratada, evi-
dentemente, también de otra manera. Así, es posible, por
ejemplo, separar el disolvente por evaporación y, luego

extraer desde el residuo el isocianato por medio de un disolvente, en el que no se disuelva el clorhidrato de amina, o separar el clorhidrato por disolución en agua.

Preferentemente, la reacción se realiza en un disolvente orgánico, se extrae seguidamente el clorhidrato de amina secundaria desde la mezcla de reacción empleando agua, y se obtiene el isocianato desde el residuo, mediante destilación.

El procedimiento de acuerdo con la invención se distingue de los procedimientos conocidos, por su alto rendimiento y por sus breves tiempos de reacción. También es ventajoso toda vez que no se necesita nada de cloruro de hidrógeno en exceso y, por lo tanto, pueden prepararse también isocianatos sensibles a los ácidos, a partir de ureas trisubstituidas.

Ejemplo 1

En un matraz de fondo redondo, sometido a rotación, se trataron 156,3 g (0,5 moles) de trans-1,4-ciclohexano-bis-dietilurea, a la temperatura ambiente, con cloruro de hidrógeno gaseoso y seco, hasta que se absorbieron 36,5 g (1 ml) de cloruro de hidrógeno. Esto ocurrió al cabo de 2 horas.

115,8 g (0,3 moles) del clorhidrato de urea así preparado se pusieron en suspensión en 1.000 g de cloroformo (aproximadamente 10% en peso) y se calentaron en un autoclave de vidrio. A una temperatura interior de 80°C resultó una solución de reacción homogénea. Después de una duración del calentamiento de 70 minutos, se alcanzó una temperatura interior de 148°C y una presión de 9,5

bares. Después de ello, se enfrió el autoclave de vidrio. Para la separación del clorhidrato de dietilamina disuelto, la solución de reacción se extrajo una vez por agitación con 300 ml de agua. Se separó la fase clorofórmica. El cloroformo se separó por evaporación, sin secado adicional. A partir del residuo se obtuvieron, mediante destilación en vacío, a 110-115°C (13 milibares), 36,2 g de trans-1,4-ciclohexano-diisocianato. Esto corresponde a un rendimiento de 72,6%.

Ejemplo 2

Este ejemplo se refiere al doblamiento de un clorhidrato de urea, sin empleo de un disolvente.

9,6 g (25 milimoles) del diclorhidrato de trans-ciclohexano-1,4-bis-dietilurea preparado de acuerdo con el ejemplo 1, se calentaron en un tubo de inclusión, durante 30 minutos, a 160°C. El producto de reacción sólido se extrajo con hexano. Después de eliminar el disolvente, se obtuvieron, por destilación en vacío, 1,7 g de trans-1,4-ciclohexano-diisocianato, lo que corresponde a un rendimiento del 41% de la teoría.

Ejemplo 3

Este ejemplo se refiere a la utilización de un disolvente no polar.

9,6 g (25 milimoles) del diclorhidrato de trans-ciclohexano-1,4-bis-dietilurea preparado según el Ejemplo 1, se suspendieron en 50 ml de n-decano y se calentaron a 160°C en un tubo de inclusión cerrable, durante 30 minutos.

Después de la reacción, el clorhidrato de dietil

amina insoluble en decano, resultante, se separó por filtración y se extrajo, calentando, dos veces más con decano. Quedaron 5,4 g (49 milimoles) de clorhidrato de dietilamina. De las soluciones en decano reunidas se eliminó el disolvente en un evaporador rotatorio. La destilación en vacío del residuo proporcionó 2,92 g (70,5% del rendimiento teórico) de trans-1,4-ciclohexano-diisocianato.

Ejemplo 4

Este ejemplo se refiere a la preparación continua de trans-1,4-ciclohexano-diisocianato, en un tubo de circulación. En un recipiente con sistema agitador, cerrado, se preparó una solución 0,6 molar de trans-1,4-diclohexano-bis-dietilurea, en cloroformo exento de etanol. A través de esta solución se introdujo, a temperatura ambiente, cloruro de hidrógeno gaseoso y seco, hasta que fueron absorbidos 2 moles de cloruro de hidrógeno por cada mol de urea. El progreso de la absorción de cloruro de hidrógeno se controló mediante pesada del frasco de reserva. Hacia el final de la introducción, el clorhidrato de urea se separó en forma de precipitado blanco y voluminoso. La suspensión obtenida se transportó a través de un tubo de circulación, mediante una bomba de presión (bomba de engranajes). Como tubo de circulación se utilizó un tubo de vidrio capilar, enrollado en espiral, calentable mediante un baño de aceite (diámetro interior 2,2 mm, longitud 605 cm, volumen 23 ml).

Por lo tanto, con un tiempo medio de permanencia de, por ejemplo, $\tau = 1$ minuto, el caudal asciende a 1,38 litros/hora, con una velocidad de circulación de 10 cm.segundo⁻¹.

En un tubo de enfriamiento, conectado a continuación del reactor tubular, se enfrió bruscamente la solución de reacción hasta la temperatura del agua de enfriamiento, y se recogió en un autoclave de vidrio. El recipiente colector se alimentó bajo presión con nitrógeno, a fin de compensar la presión de vapor del cloroformo a la temperatura de reacción, y de evitar una ebullición del disolvente en el tubo de circulación. Se determinó la composición del producto de reacción, mezclando muestras de la solución de reacción con metanol en exceso y someténdolas a ebullición a reflujo durante 15 minutos. Los compuestos que contenían grupos isocianato se convirtieron de este modo en los metilcarbamatos. Después de separar el disolvente por evaporación, de lavar el clorhidrato de dietilamina con agua y de secar el residuo, se sometió este último a un análisis cuantitativo por cromatografía de líquidos.

La tabla 1 reproduce la composición del producto, en función de la temperatura de reacción T y del tiempo medio de permanencia γ .

20

25

30

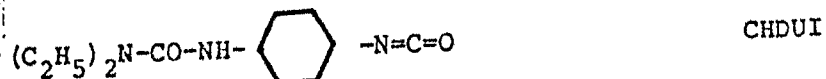
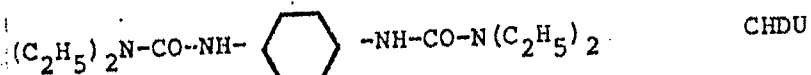
29089

Tabla 1.

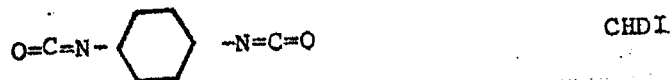
T °C	t min	Rendimiento(% del teórico)			
		CHDU	CHDUI	CHDI	Σ
5	3,5	7,5	39,1	52,5	98,8
	5	1,8	12,5	84,8	99,1
10	2,4	4,0	30,4	65,0	99,4
	3,5	-	7,4	85,9	93,3
	5,0	-	-	89,2	89,2
15	2,0	2,1	13,4	83,0	98,5
	3,5	-	1,4	94,7	96,1
15	5	-	-	97,7	97,7

Como se puede deducir de la suma de los componentes analizados, el producto de reacción consiste esencialmente sólo en los tres compuestos siguientes:

20



25



30

Partiendo de una porción alícuota de una solución de reacción preparada a una temperatura de 160°C y con un tiempo medio de permanencia de 5 minutos, se separó el clorhidrato de dietilamina, extrayéndolo por agitación con el mismo volumen de agua. Después de separar el cloroformo por evaporación, se obtuvo, por destilación del residuo, un 94% de las cantidades teóricamente calculadas de CHDI (punto de fusión 60-61°C). El contenido de NCO determinado por valoración, fue de 50,2% (valor teórico: 50,5 %). La pureza del producto era, por consiguiente > 99%.

Ejemplo 5

En un autoclave de vidrio de 1 litro de capacidad, provisto de agitador y envoltura de calefacción, se suspendieron en cloroformo exento de etanol, 122,4 g (0,4 moles) de para-fenilen-bis-dietilurea, y se introdujeron 29,2 g (0,8 moles) de cloruro de hidrógeno gaseoso, a la temperatura ambiente, estableciéndose disolución de la urea.

El autoclave se calentó, en el espacio de 40 minutos, a una temperatura interior de 110°C, y se mantuvo a esta temperatura durante otros 15 minutos (la presión interior era de 4,6 bares). Después de ello, la solución de reacción homogénea se descargó cuidadosamente a través de un tubo metálico refrigerado por agua. El tratamiento se efectuó de dos maneras.

1) Una mitad de la solución de reacción obtenida (585 g) se liberó de cloroformo en un evaporador rotatorio. A partir del residuo, se separó el para-fenilen-diisocianato (PPDI) por digestión con éter. Después de separar el

éter por evaporación, y de destilar el residuo, se obtuvieron 22,5 g (70,3 %) de FFDI.

5 2) La otra mitad de la solución de reacción se extrajo dos veces por agitación con 250 ml de agua cada vez. A partir de la fase acuosa se pudieron aislar 7 g de una sustancia sólida polimérica. El cloroformo se separó de la fase orgánica por evaporación. La destilación del residuo proporcionó 14,2 g (44%) de FFDI.

10 El ejemplo muestra que en el caso de la extracción con agua de soluciones de reacción que no han reaccionado por completo, resultan productos secundarios poliméricos, por reacción del FFDI con urea todavía presente.

15 Ejemplo 6

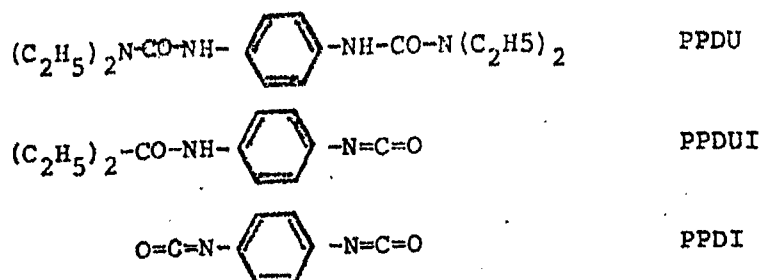
El ejemplo se refiere a la preparación continua de FFDI en un tubo de circulación. En el recipiente con sistema agitador, cerrado, se preparó una suspensión 0,75 molar de para-fenileno-bis-dietilurea, en cloroformo exento de etanol. En esta suspensión se introdujo, a la temperatura ambiente, cloruro de hidrógeno gaseoso y seco, hasta 20 que se absorbieron 2 moles de cloruro de hidrógeno por cada mol de urea. La suspensión se transformó de este modo en una solución transparente, la cual fue transportada a través del tubo de circulación mediante una bomba de membrana. El procedimiento y el aparato son, por lo demás, análogos 25 a los del Ejemplo 2. El análisis del producto se efectuó de la misma manera, después de formar derivados con metanol de los compuestos que contenían grupos isocianato, mediante cromatografía cuantitativa de líquidos a presión elevada. 30

En la Tabla 2, se reproduce la composición del producto, en función de la temperatura de reacción y del tiempo medio de permanencia.

5 Tabla 2

T °C	τ _{min}	Rendimiento (% del teórico)				
		PPDU	PDUI	PPDI	Σ	
10	90	87	11	1	99	
	"	2,2	88	11	1	100
	"	3,2	85	14	1	100
15	100	78	18	1	97	
	"	2,2	74	25	1	100
	"	3,3	38	30	29	97
20	110	52	33	15	100	
	"	2,2	43	35	20	98
	"	3,1	2	10	84	96
25	120	2	8	89	99	
	"	2,1	-	4	95	99
	"	3,0	-	2	96	98
30	130	-	3	93	96	
	"	2,3	-	3	93	96
	"	3,5	-	3	90	93
30	140	-	6	94	100	
	"	2,2	-	6	92	98
	"	3,1	-	5	90	95

Si se exceptúan pequeñas porciones de polímeros, el producto de reacción contiene, en algunos casos, sólo los tres compuestos siguientes:



10

A partir de una porción alícuota de una solución de reacción preparada a 120°C y con un tiempo medio de permanencia de 3 minutos, se separó el clorhidrato de dietilamina, por extracción mediante agitación con el mismo volumen de agua. Después de separar el cloroformo por evaporación, el residuo sólido se destiló en vacío.

15

Entre 110 y 112°C (16 milibares) se obtuvo 90% de la cantidad teórica calculada de PPDI, de punto de fusión 94,5°C. El contenido de NCO determinado por valoración, era de 52,1% (valor teórico : 52,5%). La pureza del producto era, por consiguiente, 99%.

20

Ejemplo 7

Este ejemplo se realizó de manera análoga al Ejemplo 6, con la diferencia de que, en lugar de la para-fenilen-bis-dietilurea, se partió de la para-fenilen-bis-diisopropilurea.

25

Después de reacción del diclorhidrato en el tubo de circulación, en cloroformo como disolvente, a 120°C y

30

con un tiempo medio de permanencia de 3 minutos, el rendimiento de PFDI fue de 92%.

Ejemplo 8

5 Preparación de meta-fenilen-diisocianato.

10 Análogamente al caso del Ejemplo 6, se desató el diclorhidrato de meta-fenilen-bis-dietilurea, con una concentración de 0,75 moles/litro en cloroformo, en un tubo de circulación, a 120°C y con un tiempo medio de permanencia de 3 minutos.

15 Después de tratar una porción alícuota de la solución homogénea de reacción, mediante extracción con agua, separación del cloroformo por evaporación, y destilación del residuo, se obtuvo, a una temperatura entre 104 y 106°C (16 milibares), 81% de la cantidad teórica calculada de meta-fenilen-diisocianato.

Ejemplo 9

20 Preparación de benceno-1,3,5-triisocianato.

25 En un tubo de inclusión, cerrable, se introdujeron 4,2 g (10 milimoles) de benceno-1,3,5-tris-dietilurea junto con 50 ml de clorobenceno. Se introdujo cloruro de hidrógeno seco, hasta que se absorbieron 1,1 g (30 milimoles). El tubo de inclusión cerrado, se calentó durante 30 minutos a 110°C. El disolvente se separó de la solución de reacción, mediante destilación en vacío. El residuo se hirvió a reflujo con metanol durante 15 minutos, para convertir los productos que contenían grupos isocianato, en los correspondientes metil carbamatos. Después de separar el metanol por evaporación, de lavar con agua el clorhidro

30

to de dietilamina, y de secar el residuo, se sometió este último a análisis mediante cromatografía de líquidos a alta presión. El resultado correspondía a la siguiente composición de productos:

5

64,2 % de benceno-1,3,5-trisocianato

5,2 % de 1,3-diisocianato-benceno-5-dietilurea.

La cantidad del clorhidrato de dietilamina formado correspondía a una conversión de 97,3%.

10

Ejemplo 10

Preparación de naftilen-2,6-diisocianato.

15

7,13 g (20 milimoles) de naftilen-2,6-bis-dietilurea se introdujeron, junto con 70 ml de clorobenceno, en un tubo de inclusión, cerrable. Se introdujo cloruro de hidrógeno seco, hasta que se absorbieron 1,46 g (40 milimoles). El tubo de inclusión cerrado, se calentó durante 25 minutos, a 130°C.

El tratamiento se efectuó análogamente al Ejemplo 9. Se determinó la siguiente composición de productos:

20

77,87 % de naftilen-2,6-diisocianato

6,42 % de 2-isocianato-naftilen-6-dietilurea.

La cantidad del clorhidrato de dietilamina formado, correspondía a una conversión de 98,5%.

25

Ejemplo 11

Preparación de 4,4'-difeniléter-diisocianato.

30

Por tratamiento de difeniléter-4,4'-bis-dietilurea, en forma de polvo finísimo, con cloruro de hidrógeno seco, a temperatura ambiente, se preparó el diclorhidrato de la urea. 4,71 g (10 milimoles) de esta sal, se calenta

ron, a 120°C junto con 50 ml. de clorobenceno, en un tubo de inclusión cerrable, durante 10 minutos.

La composición de productos, determinada según un método análogo al del Ejemplo 9, era:

5 72,9 % de 4,4'-difenciléter-diisocianato
 8,7 % de 4-isocianato-difeniléter-4'-dietilurea.

Ejemplo 12

10 Preparación continua de tetrametilen-1,4-diisocianato (TMDI).

 El sistema de aparatos, y el procedimiento corresponden al Ejemplo 2. Se disolvió en cloroformo tetrametilen-1,4-bis-dietilurea, de punto de fusión 127-128°C (después de recristalización en heptano/benceno) y con una pureza de 99,3%, determinada cromatográficamente. La concentración fue de 1 mol/litro. La solución de partida obtenida después de introducir 2 moles de cloruro de hidrógeno gaseoso por mol de urea, se transportó a través del tubo de circulación, mediante una bomba de membrana. La temperatura exterior era de 160°C, y el tiempo medio de permanencia de 5 minutos.

15

20

 Después de tratar una porción alícuota de la solución homogénea de reacción, por extracción con agua, separación del cloroformo por evaporación, y destilación del residuo líquido, se obtuvo, entre 94 y 98°C (13 milibares) 78% de la cantidad teórica calculada de TMDI. El contenido de NCO determinado por valoración, ascendió a 59,5% (valor teórico : 59,96%). Por consiguiente, la pureza del producto era Δ 99%.

25

Ejemplo 13

Preparación discontinua de 1,10-decametilen-diisocianato (DMDI).

En una solución de 37 g (0,1 moles) de decametilen-1,10-bis-diethylurea en 400 ml de orto-diclorobenceno se introdujeron en un autoclave de vidrio, 7,29 g (0,2 moles) de cloruro de hidrógeno seco. Se cerró el autoclave de vidrio, se calentó durante 45 minutos a 160°C, y se dejó durante 5 minutos a esta temperatura. A partir de la solución amarillenta de reacción se separó, al enfriar, un precipitado blanco de clorhidrato de dietilamina. Por filtración, se aislaron 19 g de clorhidrato de dietilamina. El filtrado se liberó del disolvente en un evaporador rotatorio. El DMDI se extrajo del residuo por disolución con octano, quedando otros 2,1 g de clorhidrato de dietilamina como residuo. El clorhidrato de dietilamina aislado en total (21,1 g) correspondía a 97% de la cantidad calculada teóricamente. De la solución en octano, después de separar el disolvente por evaporación y de destilar a vacío (96-100°C, 0,1 milibares) se obtuvieron 18,1 g de DMDI. Esto correspondía a un rendimiento de 88% de la teoría.

5

10

15

20

25

30

29089

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la preparación de monoisocianatos o poliisocianatos orgánicos, de la fórmula general $R(NCO)_n$, en la que R significa un radical alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, eventualmente sustituido, y n significa un número entero de 1 a 3, mediante descomposición térmica de una urea trisustituída de la fórmula general $R(NHCONR'R'')_n$, en la que R' y R'' significan radicales hidrocarbonados alifáticos, de 1 a 4 átomos de carbono, iguales o diferentes, eventualmente sustituidos, caracterizado porque se parte de un aducto con cloruro de hidrógeno de la urea trisustituída, el cual contiene por lo menos la cantidad estequiométrica y, como máximo, 10% en moles, de cloruro de hidrógeno en exceso, y porque se realiza la descomposición térmica en masa fundida o en presencia de un disolvente orgánico inerte, en un sistema cerrado, a temperaturas de 80 a 180°C.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura de reacción es de 100 a 160°C.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la reacción se realiza en un disolvente orgánico, seguidamente el clorhidrato de amina secundaria se extrae con agua desde la mezcla de reacción,

y el isocianato se obtiene a partir del residuo por destilación.

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque el tiempo de reacción es de 2 a 30 minutos.

5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque, como disolvente inerte, se emplea cloroformo.

6^a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MONOISOCIANATOS O POLIISOCIANATOS ORGANICOS".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 05. SET. 1979

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder,